

岡山大学大学院自然科学研究科  
博士前期課程  
物質生命工学専攻  
物質応用化学系

平成24年度入学学力試験問題  
専門科目 有機化学

(注意)

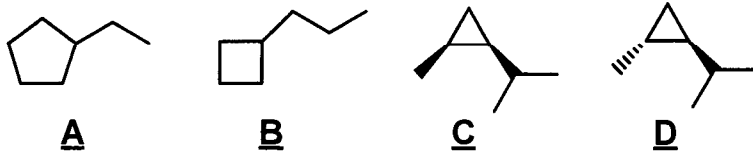
- 各解答用紙の全てに受験番号と氏名を記入のこと。

問題 1 .

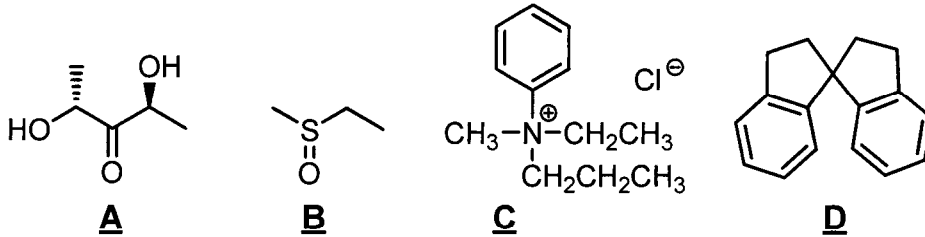
(50 点)

問1 以下の間に、記号 (A~K) で答えよ。

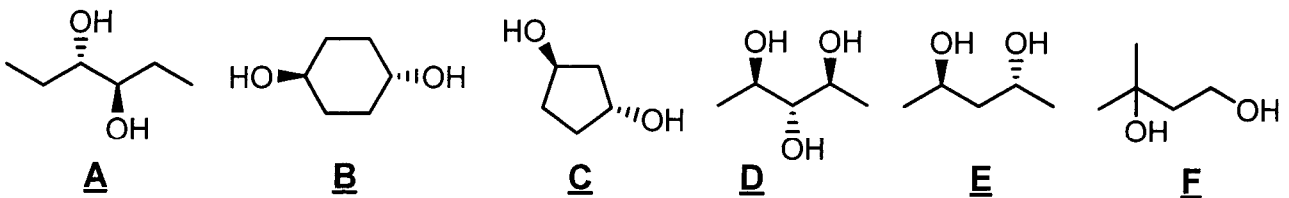
(1) Arrange the following compounds in order of decreasing stability.



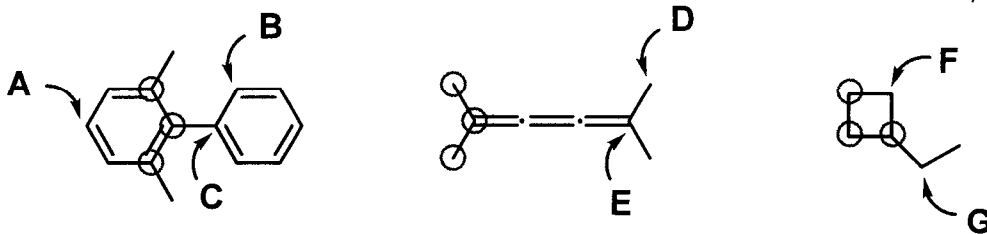
(2) List all the chiral compounds.



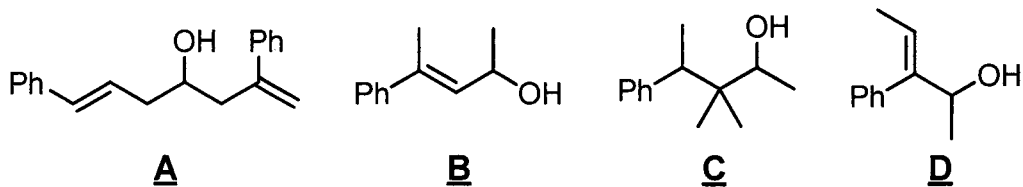
(3) “[あ] has a diastereomer but no enantiomer.” [あ]にあてはまるすべての化合物を示せ。



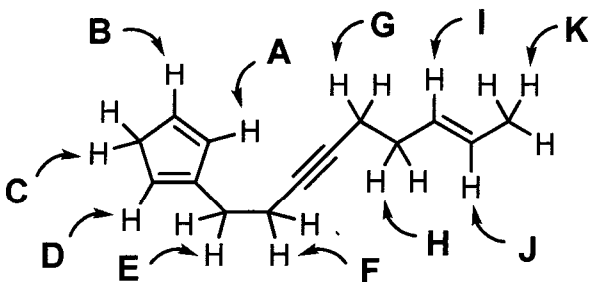
(4) 次のそれぞれの化合物において、矢印で示した炭素原子のうち、○印の炭素でつく  
る平面と同一平面上にある炭素をすべて示せ。



(5) 酸で処理したときに脱水反応が最も進行しやすい化合物を示せ。



(6) 次の化合物に塩基を作用させたとき、最も引き抜かれやすい水素を示せ。



問2 次の英文で説明される適切な学術用語を、英語と日本語で書け。

- (a) In the ionic addition of an unsymmetrical reagent to a multiple bond, the positive portion of the reagent (the electrophile) attaches itself to a carbon atom of the reagent in the way that leads to the formation of the more stable intermediate carbocation.
- (b) A particular temporary orientation of a molecule that results from rotations about its single bonds.
- (c) An uncharged species in which a carbon atom is divalent.
- (d) A rule stating that planar monocyclic rings with  $(4n + 2)$  delocalized  $\pi$  electrons will be aromatic.
- (e) The property of having handedness.
- (f) A nonpolar group that avoids an aqueous surrounding and seeks a nonpolar environment. It is also called a lipophilic group.
- (g) The substituent with an unshared electron pair that departs from the substrate in a nucleophilic substitution reaction.
- (h) A form of nucleophilic addition to an  $\alpha,\beta$ -unsaturated carbonyl compound in which the nucleophile adds to the  $\beta$  carbon.

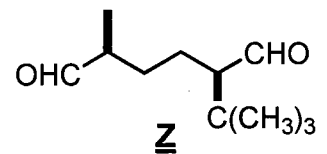
## 問題 2.

(50 点)

問 1 (R)-2-ブロモブタンにヨウ化カリウム 1.5 当量をアセトン中で作用させたところ、次のような状況が観察された。なぜこのようなことがおこったのか、その理由を説明せよ。

「反応開始前の溶液の $[\alpha]_D$ の値は $-23.1^\circ$ であった。KI との反応が室温で進行するとともに、その溶液の $[\alpha]_D$ の値は $+15.9^\circ$  近くになったが、さらに反応を続けたところ、溶液の $[\alpha]_D$ の値は徐々に減少し、最終的に $0^\circ$  になった。」

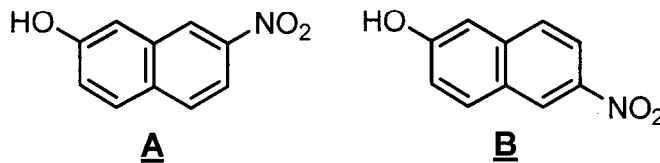
問 2 ある化合物 **X** (分子式  $C_{11}H_{21}Br$ ) に、エタノール中ナトリウムエトキシドを作用させたところ、化合物 **Y** が単一生成物として得られた。化合物 **Y** にオゾン、そのあとジメチルスルフィドを作用させたところ、右に示す化合物 **Z** が生成した。



- (1) 化合物 **Y** を構造式で示せ。
- (2) 化合物 **X** として考えられる構造をすべて、構造式で示せ。

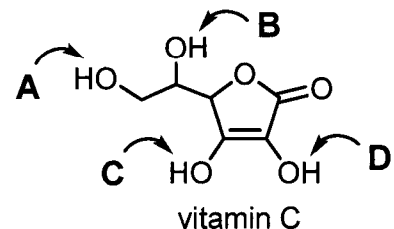
問 3 (S)-2-クロロペンタンに光照射しながら塩素を作用させたところ、数種類のジクロロ体が生成した。そのジクロロ体を完全に分離したところ、そのうちのいくつかは光学活性ではなかった。この光学不活性な化合物すべての IUPAC 名 (英語) を書け。

問 4 化合物 **A** と **B** のうち、酸性度が高いのはどちらか、記号で記せ。さらに、共鳴構造を書いて、その理由を述べよ。

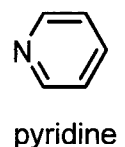


問 5

- (1) ビタミン C には四つのヒドロキシ基がある。A~D のどの水素原子の酸性度が最も高いか、記号で記せ。さらに、その理由を説明せよ。



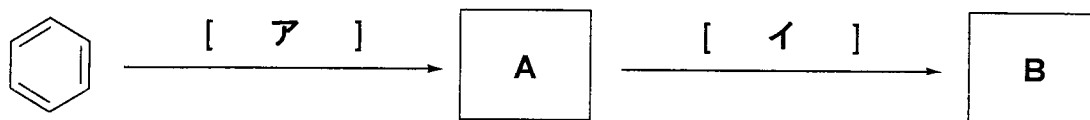
- (2) ビタミン C にピリジンを作用させた場合の酸塩基反応を「電子の動きを示す矢印  $\curvearrowright$ 」を用いて書け。その際、平衡がどちらに傾いているかを「反応の矢印の長さ」を変えて示せ。ただし、ビタミン C の 1 段目の  $pK_a$  は 4.2 であり、ピリジンの共役酸の  $pK_a$  は 5.2 である。



問題 3. 以下の問に答えよ。

(40 点)

- 問 1 化合物 **B** の情報を参考にして, (1) ~ (3) に答えよ。ただし, [ア], [イ] には, 化合物 **B** を主生成物として得る反応剤として, (あ) [カルボン酸塩化物 **1** と  $\text{AlCl}_3$ ], (い) [ハロゲン分子 **2** と  $\text{Fe}$ ] のいずれかが入る。



化合物 **B**

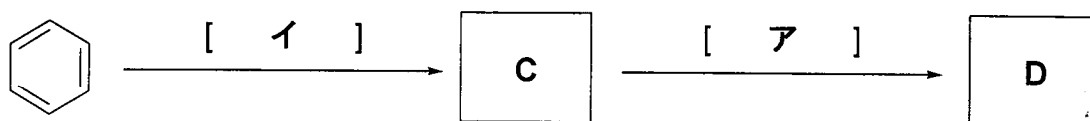
Iodoform test: 陽性。

MS: 分子イオンピーク ( $m/e$ ) は 198 と 200 (強度比 1 : 1)。

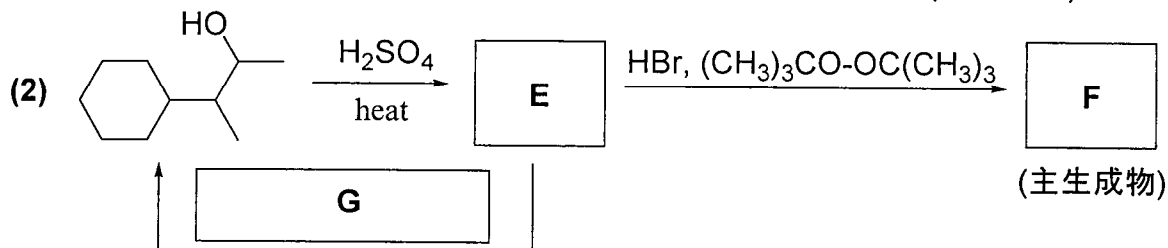
IR:  $1674\text{ cm}^{-1}$ 。

$^1\text{H NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7.81 (d,  $J = 8\text{ Hz}$ , 2H), 7.61 (d,  $J = 8\text{ Hz}$ , 2H), 2.58 (s, 3H)。

- 空欄 **A**, **B** に適切な構造式を記せ。
- 化合物 **1**, **2** の構造式を記し, [ア], [イ] に (あ), (い) のいずれかを入れよ。
- [ア], [イ] を作用させる順序を逆にしたとき, 下式の空欄 **C**, **D** に適切な構造式を記せ。



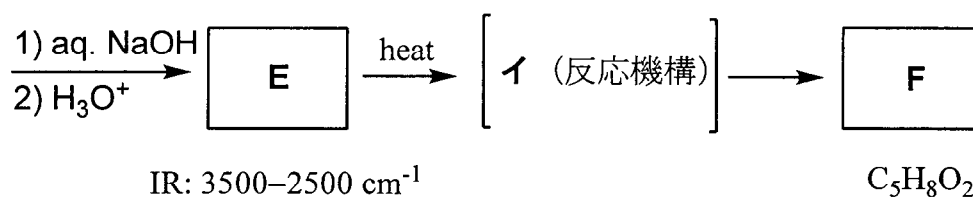
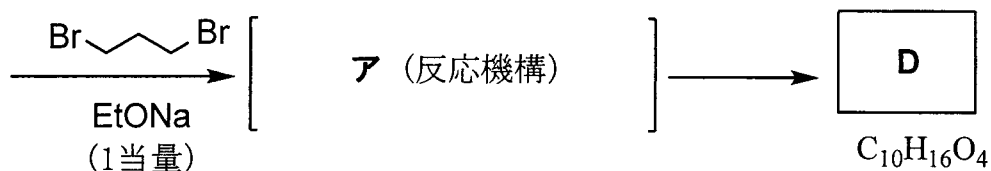
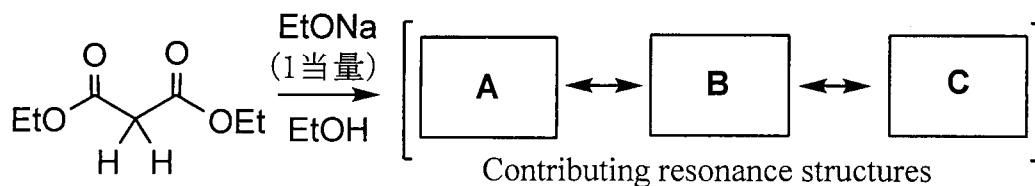
- 問 2 以下の変換反応 (1) の [ウ] に適切な反応剤と経由する化合物を記せ。また, 変換反応 (2) の空欄 **E**, **F** に適切な構造式を記し, **G** に必要な反応剤を書け。



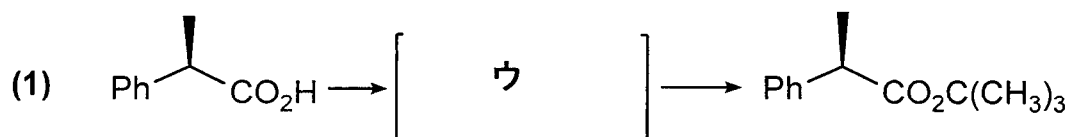
問題 4. 以下の間に答えよ。

(60 点)

問 1 以下の反応経路の **A**~**F** に適切な化合物の構造式を記せ。また、**ア** および **イ** に適切な反応機構（電子の動きを示した矢印  $\curvearrowright$  を含む）を記せ。



問 2 以下の変換反応 (1) および (2) において、**ウ**、**エ** に適切な反応剤と経過する化合物をそれぞれ記せ。



問 3 以下の変換反応 (1) および (2) において、**G**~**J** に適切な化合物の構造式を記せ。化合物 **G**, **H** および **J** は立体化学が分かるように示せ。

